

拡散トリプルを利用した状態図の決定と新合金開発

著者	宮本 隆史
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4637号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61950

氏 名	みやもと たかし
授 与 学 位	宮 本 隆 史
学位授与年月日	博士（工学）
学位授与の根拠法規	平成24年3月27日
研究科，専攻の名称	学位規則第4条第1項
	東北大学大学院工学研究科（博士課程）
	金属フロンティア工学専攻
学 位 論 文 題 目	拡散トリプルを利用した状態図の決定と新合金開発
指 導 教 員	東北大学教授 貝沼 亮介
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 貝沼 亮介 東北大学教授 鈴木 茂
	東北大学教授 古原 忠

論文内容要旨

第1章 序論

合金の機械的、物理的、化学的諸特性はその組織形態と構成相が有する結晶学的特徴によって様々に変化するため、合金開発とは一言で言えば合金組織を所望の特性を得るにふさわしい状態に制御することに他ならない。合金組織及び構成相の結晶構造は、合金組成及び熱処理温度に強く支配される。場合によっては、僅かな組成差や熱処理条件の違いによって、劇的に変化するため、熱的平衡状態における相構成をまとめた合金状態図は、合金設計の出発点として非常に重要なデータである。実際、身の周りにある多くの金属材料は状態図を基に最適組成が検討され、目的の特性を出すための適切な熱処理が施された結果である。しかし、状態図を実験的に決定するためには、多くの組成の合金を作製する必要があるため膨大な時間と労力が必要となる。さらに、決定にも少なからず素材が必要なため、場合によっては多額なコストが必要となる。そこで、本研究では近年、効率的な製薬や新物質探索のために化学分野で多用されているコンビナトリアル手法を金属材料に拡張するために、旧来から用いられてきた拡散対法を改良した拡散トリプ

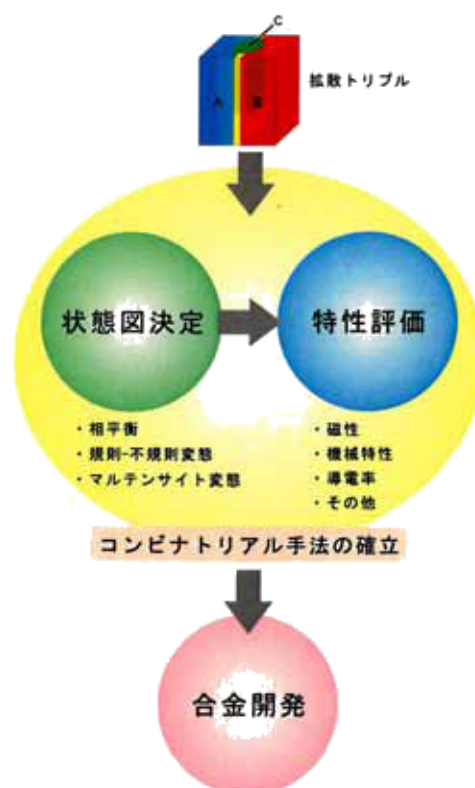


図1 本研究の概要

ル法を考案し、その有用性を示すことが目的である。本論文では、まず磁性形状記憶合金である Ni-Mn-X (X = In, Sb) 基合金に注目し、拡散トリプル法と合金法の結果の比較検討を行った。次に、Pt-Fe-X (X = Al, In) 系合金と Cu-Ni-Al 基合金を対象として新合金開発を行う事を試みたものであり全編 6 章よりなる。図 1 に本研究の概要を示す。

第 2 章 実験方法

本章では試料作製方法、実験手法及び装置の構成について述べた。

第 3 章 Ni-Mn-In (X = In, Sb) 3 元系における相平衡

本章は、NiMnIn 基及び NiMnSb 基合金における相安定性、マルテンサイト相、強磁性領域について述べている。図 2 に Ni-Mn-In 3 元系 850℃ 等温断面図を示す。Ni-Mn 2 元系で存在する β 相(B2)が Ni-In 2 元系まで一続きに存在する事が確認できる。また、液相が Ni-Mn 2 元系の方へ広く張り出している事も分かった。さらに、図 1 には拡散トリプルを用いて決定した室温におけるマルテンサイト相と強磁性領域を同時に示す。まず、マルテンサイト相領域に注目すると最大で 20at.%In ほどの組成域まで室温でマルテンサイト相が存在する事がわかる。さらに、その時のマルテンサイト母相の境界組成は、強磁性/常磁性の境界組成と一致している事が確認できる。この事は、本合金系の特徴である磁場印加に伴い常磁性のマルテンサイト相から強磁性の母相へ逆変態するという報告と良い一致を示す。

図 3 に Ni-Mn-In 3 元系 700℃ 等温断面図を示す。700℃ においては β 相の領域が減少し、それに伴って Ni-In 2 元系に存在する金属間化合物が存在する事がわかった。また、 β 相内に B2 構造と L2₁ 構造を有する領域が存在することが確認された。また、液相領域の減少に伴って Mn₅₀Ni₃₀In₂₀ 付近の組成域に 2 元系では見られない新規 3 元化合物が存在することが明らかになった。構造解析の結果から、Ti₂Ni をプロトタイプとする立方晶であると同定した。

いずれの温度においても拡散トリプルを用いて効率的に相境界を決定する事ができるとともに、拡散トリプルから得られた結果と合金法から得られた結果は良い一致を示す事が確認された。

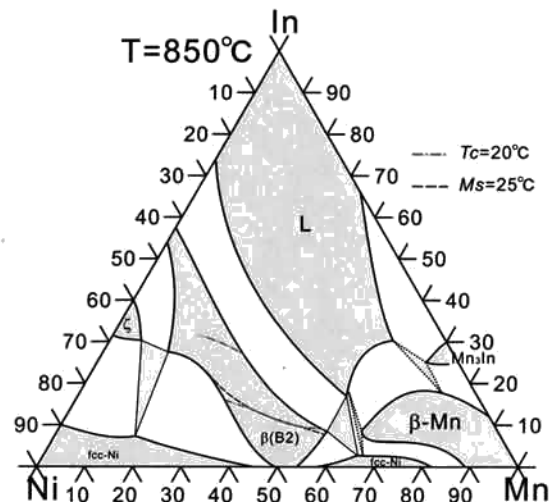


図 2 Ni-Mn-In 3 元系 850℃ 等温断面図

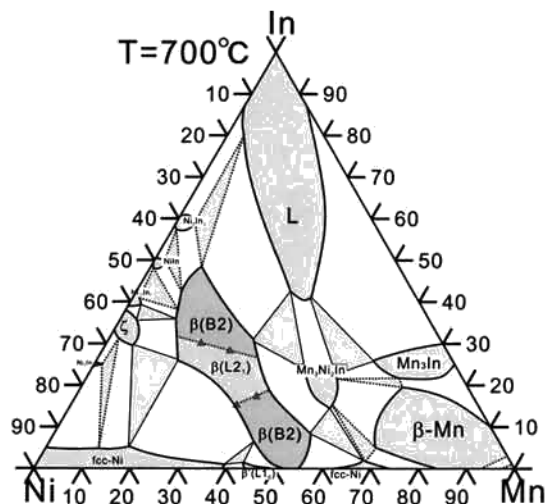


図 3 Ni-Mn-In 3 元系 700℃ 等温断面図。

第4章 Pt-Fe-X (X = Al, In) 3 元系における新規形状記憶合金の開発

Pt-Fe-Al 系は、高比重の Pt が含有していることから X 線造影性に優れた新規形状記憶合金の開発を目標として研究を行った。図 4 に Pt-Fe-Al 3 元系 1200℃ 等温断面図を示す。Fe-Al 2 元系に存在する β 相(B2 構造)が 50at.%Pt 程度まで広く張り出すことと γ 相(L1₂ 構造)が Pt₃Fe から Pt₃Al にかけて存在する事が確認された。また、30at.%Pt 近傍の組成において室温でマルテンサイト相が存在する事も明らかになった。そこで、マルテンサイトと母相の境界組成である Pt₃₀Fe₃₉Al₃₁ 合金を準備し、TEM 観察を行ったところマルテンサイト相の結晶構造は L1₀ 構造である事がわかった。また、Pt₃₂Fe_{35.5}Al_{32.5} 合金を用いた温度変化及び応力印加時における組織観察を行った結果、加熱冷却及び応力の印加と除荷に伴い可逆的にマルテンサイト変態が生じる事が明らかになった。以上のことから、Pt-Fe-Al 系において 1200℃ で広く存在する β 相内において B2 構造の母相から L1₀ 構造への熱弾性型マルテンサイト変態を初めて確認し、新規 Pt 基形状記憶合金開発への足がかりを得た。

第5章 高強度・高導電率を有する Cu-Ni-Al 基合金の開発

Cu 基合金は、電気伝導性の良さからリードフレームやコネクタ材などの導電材料として電子機器に用いられる他、熱交換器用材料として配管等に用いられている。Cu 基合金の導電率は、 γ (fcc)母相中の Cu 濃度に大きく依存し、微量の不純物でも導電率は大きく減少する。また、強度を高める方策として析出強化が主な手法であるが、母相中の Cu 濃度を減少させるために高導電率と高強度化を両立させる事は困難である。現在実用化されている銅合金の一つに Cu-Be 合金があるが、Be のアレルギー性と発がん性が問題となっている。そこで、本研究では、析出強化型である Cu-Ni-Al 基合金に注目し、拡散トリプルを用いて導電率と強度を効率良く調査することを目的とした。図 5 に Cu/Cu₃₀Ni/Cu₂₀Al-拡散ト

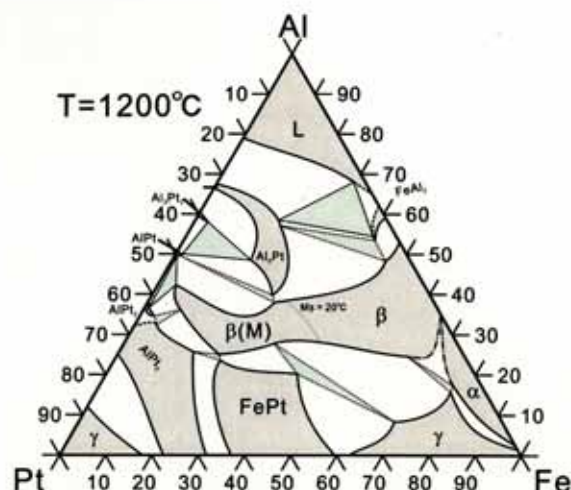


図 4 Pt-Fe-Al 3 元系 1200℃ 等温断面図

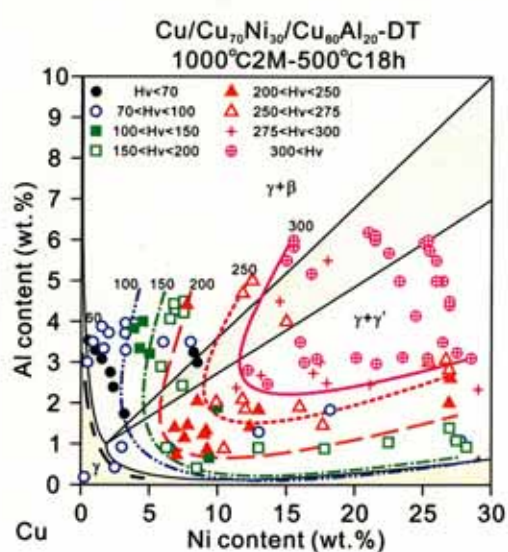
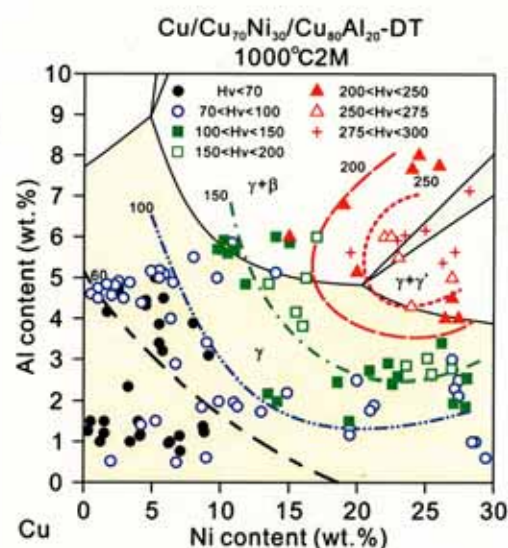


図 5 Cu-Ni-Al 系におけるピッカース硬さの組成依存性

リプルを用いて決定したピッカース硬さの組成依存性を示す。1000℃2カ月熱処理材では、Ni量及びAl量の増加に伴いピッカース硬さが増加している事がわかる。これは、 γ 母相中にそれぞれの原子が固溶したことによる固溶強化であると考えられる。一方で、500℃時効材においては、等高線の間隔が小さくなっており強度の上昇が見られる。これは、 γ 母相中に γ 相(L1₂)もしくは β 相(B2)が析出した事に起因すると考えられる。組成によっては300Hv以上とかなりの高強度が得られる事が予想される。また、図6に導電率の組成依存性を示す。ピッカース硬さと同様に、時効材において導電率の向上が見られるが、これは析出に伴って母相中のCu濃度が増加したためであると説明できる。図5及び6からもわかるように、拡散トリプル法を用いる事で広い範囲のピッカース硬さと導電率の組成依存性を1つの試料で効率良く調査出来る事がわかった。これらの結果から、実用化に向け最適組成のスクリーニングを行った。目標特性として、Cu-Ti合金を超える導電性を有しつつ、Cu-Beに匹敵する強度(Hv>300)、(IACS>12)を持つ組成域を探索したところ、Cu₈₄Ni₁₃Al₃近傍で条件を満たす事がわかった。実際に、合金試料を準備し特性を評価したところ拡散トリプルから得られた結果と良く一致する事が確認された。

さらなる特性向上を目指してCu₈₄Ni₁₃Al₃合金へのSi添加の影響を調査したところ、Cu₈₄Ni₁₃Al₂Si₁合金において390Hv、14%IACSとかなり高強度化に繋がることを見出した。Si添加に伴い母相中に γ 相のみならずNi₅Si₂も析出している事が確認され、これらの複合的な析出により強度が向上したと思われる。以上の結果から、本合金系は従来のCu-Be合金の代替材料として十分な可能性を持つことが判明した。

第6章 結論

本章は、結論であり、第3章から第5章までに得られた結果を要約している。

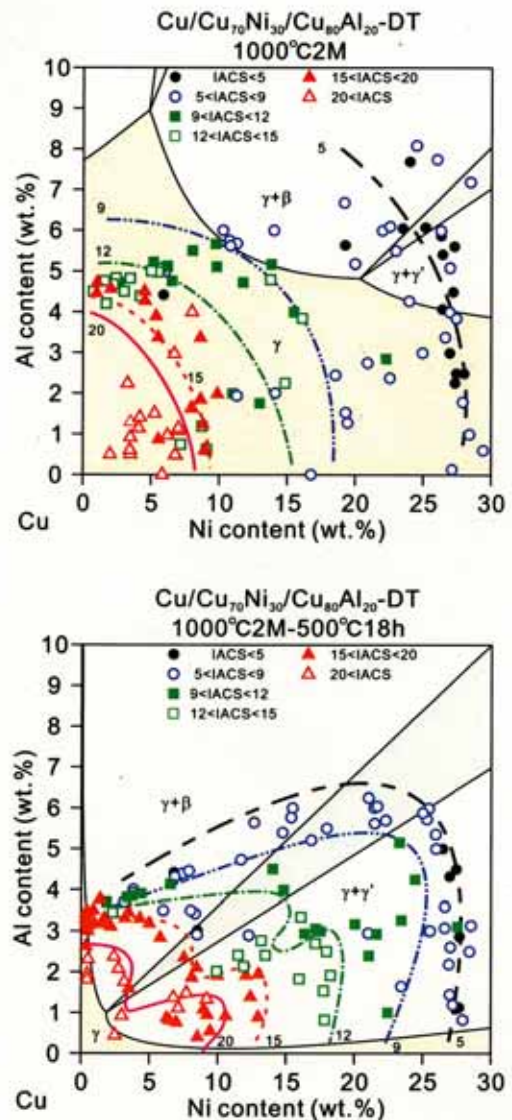


図6 Cu-Ni-Al系における導電率の組成依存性

論文審査結果の要旨

近年、効率的な製薬や新物質探索のために化学分野で多用されているコンビナトリアル手法を金属材料に拡張するために、旧来から用いられてきた拡散対法を改良した拡散トリプル法を考案し、その有用性を示すのが本論文の目的である。

論文としては、まず、磁性形状記憶合金系である Ni-Mn-In 系を取り上げ、拡散トリプル法により、簡単に 3 元系の相平衡を決定できるだけでなく組織観察や磁性コロイドを用いた磁区観察によりマルテンサイト相や強磁性相の組成域を簡単に決定できることを示した。拡散トリプル法から得られた相平衡及びマルテンサイト相の磁性に関する実験結果は、従来の合金法による報告とも良い一致を示しており、拡散トリプル法が金属材料の開発に有用である事が確認された。

次に、従来状態図についてもマルテンサイト変態についても全く報告の無かった Pt-Fe-Al 系にこの手法を適用して状態図の決定を行い、1200℃において広範囲に存在するβ相内にマルテンサイト変態が生じる組成域を明らかにした。実際に、合金試料を作製してマルテンサイト変態について調査した結果、温度変化及び応力印加によって可逆的にマルテンサイト変態が発現する事が確認され、従来殆ど報告の無い Pt 系の新形状記憶合金の開発への足がかりを示した。

最後に本手法を高強度・高導電性を有する Cu 合金の探索に適用した。拡散トリプル法によって Cu-Ni-Al 系合金における Cu-rich 領域でのビッカース硬さ及び導電率の組成依存性に関する実験結果では、一つの試料で非常に多くのデータを収集する事ができ、本手法の有用性を示した。得られた実験結果から、最適組成を決定し合金試料を用いて熱処理条件や添加元素の影響について調査した結果、Si 添加に伴いさらなる強度の向上が期待できる事を見出した。以上の研究成果から、従来の Cu-Ti 合金より高導電率を有し、Cu-Be 合金の代替候補となり得る新しい Cu-Ni-Al 基合金を開発した。

以上、本論文では、拡散トリプル法を用いることで状態図の実験的決定が効率的に行えることを示すと共に、Pt-Fe-Al 系と Cu-Ni-Al 系において実際に新合金開発を行い、拡散トリプル法の基礎・応用両面における有用性を証明した。なお、研究成果として投稿論文 4 件(第一著者：2 件)、国際会議 4 件の発表を行い特に 2011 年に開催された CALPHAD 学会ではポスター賞を受賞し、国際的に高い評価を受けた。以上より、本論文は博士論文として十分な新規性と発展性を有しており、金属フロンティア工学発展への寄与が少なくない。

よって、本論文を博士（工学）の学位論文として合格と認める。